

McFarland, Michael  
90-471163

JP-4-212960 A

**WPI-Abstract**

Working photoresist compsn. (I) is claimed comprising admixt. of: (A) water-insol. binder resin which is aq. alkali-sol. or becomes so on exposure, in amt. forming uniform film of compsn. components when (I) coated on substrate and dried; (B) photosensitive cpd. selected from o-quinone diazides, onium salts, cpds. having diazo-1,3-dione gp., and combination of cpd. capable of generating acid on exposure to sufficient activating energy and cpd. contg. C-O-C bond(s) splittable by acid, in amt. to photosensitise (I) uniformly; (C) plasticiser cpd. selected from aliphatic di-/tri-esters of aliphatic/ aromatic di-/tri-acids and alcohols, in amt. increasing film retention in non-irradiated areas and film removal in irradiated areas of (I) when film of (I) coated on substrate, dried, exposed to activating energy and developed, compared with (I) contg. no plasticiser; and (D) solvent in amt. to dissolve compsn. components.

Also claimed are: photographic element comprising substrate uniformly coated with dried (I); and using (I) to prepare a photographic image.

USE/ADVANTAGE - Compsn. contg. plasticiser providing improved film retention and clean out of microlithographic features, is useful in prodn. of microprocessors and other miniaturised integrated circuit components.

photoresist cont' aliphatic di &  
triester of aliphatic & aromatic  
di & triacid & alcohol

me 09/818147  
818145

651206

08/651450

641601

544361

5,541039

6114090

5462700

5359687

5250111

5178955

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-212960

(43) 公開日 平成4年(1992)8月4日

(51) IntCl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022		7124-2H		
7/004	5 0 1	7124-2H		
7/039		7124-2H		
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R
			審査請求	未請求 請求項の数33(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平3-25342

(22) 出願日 平成3年(1991)1月25日

(31) 優先権主張番号 4 7 1 1 6 3

(32) 優先日 1990年1月26日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000330

ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション  
HOECHST CELANESE CO  
RPORATIONアメリカ合衆国ニュージャージー州08876,  
サマーヴィル, ルート 202-208 ノース  
(番地なし)

(72) 発明者 マイケル、ジエー、マクファーランド

アメリカ合衆国ニュージャージー州、ワシ  
ントン、ボックス、247、アール、デー、  
3

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 脂肪酸および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪酸ジおよびトリエステルを含むフोट  
トレジスト

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高密度の集積回路やプリント回路等の製造に用  
いる陽画処理のフोटトレジスト組成物を提供する。【構成】 溶剤混合物中にアルカリに可溶な樹脂と、光増  
感性化合物と、脂肪酸および芳香族ジおよびトリ酸およ  
びアルコールの脂肪酸ジおよびトリエステルから選択し  
た可塑剤を含む感光性組成物を基材上に塗布後乾燥し、  
画像を映す様に露光した後、この組成物を現像して、陽  
画フोटトレジスト画像を形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】陽画処理フォトレジスト組成物であって、混合物中に、(イ)基材上に塗布し乾燥させた時にその組成物成分の均質なフィルムを形成するのに十分な量の、水性アルカリに可溶または露光により水性アルカリに可溶となる水不溶性の結合剤樹脂、(ロ)前記組成物を均質に光増感するのに十分な量の、 $\alpha$ -キノンジアジド、オニウム塩、ジアゾ-1, 3ジオン基を有する化合物、および十分な活性化エネルギーで露光した時に酸を発生させることができる化合物と、酸により開裂し得る少なくとも一つのC-O-C結合を含む化合物との組み合わせからなるグループから選択した感光性成分、

(ハ)脂肪族および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪族ジおよびトリエステルからなるグループから選択した可塑剤化合物であって、前記組成物のフィルムを基材上に塗布し、乾燥し、活性化エネルギーで露光し、現像した時に、該可塑剤化合物を含まない同じ組成物と比較して、そのフォトレジスト組成物の非照射区域におけるフィルム保持性を増加し、照射区域におけるフィルム除去性を増加させるのに十分な量で存在する可塑剤化合物、および(ニ)前記組成物成分を溶解するのに十分な量の溶剤、からなることを特徴とするを含む陽画処理フォトレジスト組成物。

【請求項2】可塑剤がアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)またはアジピン酸ジオクチルであることを特徴とする、請求項1に記載する組成物。

【請求項3】感光性成分が $\alpha$ -キノンジアジドであることを特徴とする、請求項1に記載する組成物。

【請求項4】前記感光性成分がトリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4または5-スルホン酸トリエステルであることを特徴とする、請求項1に記載する組成物。

【請求項5】結合剤樹脂を、(イ)ノボラック、ポリビニルフェノール、(ロ)スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、アルファ-メチルスチレンまたは2, 4-ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>:アルキル)スチレンおよびマレイミドの共重合体、およびそれらのN-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>:アルキル)マレイミドとのターポリマー、マレイミドのN-H基の一部が酸に不安定な基で置き換えられている、上記の共重合体、および

(ハ)メチロール基または置換したメチロール基でブロックし、さらにアセタールまたはケタール部分を形成するようにブロックしたイミド基を含む重合体、からなるグループから選択することを特徴とする、請求項1に記載する組成物。

【請求項6】さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートまたはジグリムを含む溶剤を含むことを特徴とする、請求項1に記載する組成物。

【請求項7】感光性組成物の非溶剤部分に対して、前記

結合剤樹脂が約75~約98、5重量%の量で、感光性成分が約1~約20重量%の量で、および可塑剤が約0.5~約20重量%の量で存在することを特徴とする、請求項1に記載する組成物。

【請求項8】前記組成物がさらに、着色剤、染料、緩防止剤、レベリング剤、密着促進剤、速度増加剤および界面活性剤からなるグループから選択した一つ以上の化合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載する組成物。

10 【請求項9】基材および該基材上に本質的に均質に塗布し、乾燥した感光性組成物からなる写真材料であって、その感光性組成物が、混合物中に、(イ)基材上に塗布し、乾燥させた時にその組成物成分の均質なフィルムを形成するのに十分な量の、水に不溶で、水性アルカリに可溶、または露光により水性アルカリに可溶となる結合剤樹脂、(ロ)その組成物を均質に光増感するのに十分な量の、 $\alpha$ -キノンジアジド、オニウム塩、ジアゾ-1, 3ジオン基を有する化合物、および十分な活性化エネルギーで露光した時に酸を発生させることができる化合物と、酸により開裂し得る少なくとも一つのC-O-C結合を含む化合物との組み合わせからなるグループから選択した感光性成分、(ハ)脂肪族および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪族ジおよびトリエステルからなるグループから選択した可塑剤化合物であって、その組成物のフィルムを基材上に塗布し、乾燥し、活性化エネルギーで露光し、現像した時に、該可塑剤化合物を含まない同じ組成物と比較して、そのフォトレジスト組成物の非照射区域におけるフィルム保持性を増加し、照射区域におけるフィルム除去性を増加させるのに十分な量で存在する可塑剤化合物、および(ニ)それらの組成物成分を溶解するのに十分な量の溶剤を含むことを特徴とする、材料。

【請求項10】前記疎水性可塑剤がアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)またはアジピン酸ジオクチルであることを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項11】感光性成分が $\alpha$ -キノンジアジドであることを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項12】前記感光性成分がトリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4または5-スルホン酸トリエステルであることを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項13】結合剤樹脂を、(イ)ノボラック、ポリビニルフェノール、(ロ)スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、アルファ-メチルスチレンまたは2, 4-ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>:アルキル)スチレンおよびマレイミドの共重合体、およびそれらのN-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>:アルキル)マレイミドとのターポリマー、マレイミドのN-H基の一部が酸に不安定な基で置き換えられている、上記の共重合体、および

(ハ)メチロール基または置換したメチロール基でプロ

ックし、さらにアセタールまたはケタール部分を形成するようにブロックしたイミド基を含む重合体、からなるグループから選択することを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項14】さらに、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートまたはジグリムを含む溶剤を含むことを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項15】感光性組成物の非溶剤部分に対して、前記結合剤樹脂が約75～約98.5重量%の量で、感光性成分が約1～約20重量%の量で、および可塑剤が約0.5～約20重量%の量で存在することを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項16】前記基材を、ケイ素、アルミニウムまたは重合体樹脂、二酸化ケイ素、ドーピングした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミックス、アルミニウム/銅混合物、ヒ化ガリウムおよび他の、その様なIII/V 属化合物からなるグループから選択することを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項17】基材と感光性組成物との間に、さらに密着促進性組成物の層を含むことを特徴とする、請求項16に記載する材料。

【請求項18】密着促進性組成物がヘキサアルキルジシラザンを含むことを特徴とする、請求項17に記載する材料。

【請求項19】前記組成物がさらに、着色剤、染料、精防止剤、レベリング剤、密着促進剤、速度増加剤および界面活性剤からなるグループから選択した一つ以上の化合物を含むことを特徴とする、請求項9に記載する材料。

【請求項20】写真画像を調製する方法であって、順に、

a) 混合物中に、基材上に塗布し、乾燥させた時にその組成物成分の均質なフィルムを形成するのに十分な量の、水に不溶で、水性アルカリに可溶、または露光により水性アルカリに可溶となる結合剤樹脂、その組成物を均質に光増感するのに十分な量の、 $\alpha$ -キノンジアジド、オニウム塩、ジアゾー1,3ジオン基を有する化合物、および十分な活性化エネルギーで露光した時に酸を発生することができる化合物と、酸により開裂し得る少なくとも一つのC-O-C結合を含む化合物との組み合わせからなるグループから選択した感光性成分、脂肪族および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪族ジおよびトリエステルからなるグループから選択した可塑剤化合物であって、その組成物のフィルムを基材上に塗布し、乾燥し、活性化エネルギーで露光し、現像した時に、該可塑剤化合物を含まない同じ組成物と比較して、そのフォトレジスト組成物の非照射区域におけるフィルム保持性を増加し、照射区域におけるフィルム除去性を増加させるのに十分な量で存在する可塑剤化合物、およびそれらの組成物成分を溶解するのに十分な量の溶

剤を含む組成物を形成すること、

b) 該組成物を基材上に塗布すること、

c) 該塗布基材を、本質的にすべての溶剤が蒸発するまで、約20℃～約100℃の温度で加熱すること、

d) 該組成物を紫外線、電子線、イオン線またはX線照射で、画像を映す様に露光すること、および

e) 該組成物の非画像区域をアルカリ現像剤水溶液で除去することを特徴とする、方法。

10 【請求項21】前記露光工程を、約190～約450nmの範囲の紫外線で行うことを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項22】前記露光工程を、約190～約300nmの範囲の紫外線で行うことを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項23】前記現像剤が水酸化ナトリウムおよび/または水酸化テトラメチルアンモニウムを含むことを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項24】前記基材を、ケイ素、アルミニウムまたは重合体樹脂、二酸化ケイ素、ドーピングした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミックス、アルミニウム/銅混合物、ヒ化ガリウムおよび他の、その様なIII/V 属化合物からなるグループから選択することを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項25】基材と感光性組成物との間に、さらに密着促進性組成物の層を含むことを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項26】密着促進性組成物がヘキサアルキルジシラザンを含むことを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項27】感光性組成物の非溶剤部分に対して、前記結合剤樹脂が約75～約98.5重量%の量で、感光性成分が約1～約20重量%の量で、および可塑剤が約0.5～約20重量%の量で存在することを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項28】結合剤樹脂を、(イ)ノボラック、ポリビニルフェノール、(ロ)スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、アルファ-メチルスチレンまたは2,4-ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル)スチレンおよびマレイミドの共重合体、およびそれらのN-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>アルキル)マレイミドとのターポリマー、マレイミドのN-H基の一部が酸に不安定な基で置き換えられている、上記の共重合体、および

(ハ)メチロール基または置換したメチロール基でブロックし、さらにアセタールまたはケタール部分を形成するようにブロックしたイミド基を含む重合体からなるグループから選択することを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項29】感光性成分が $\alpha$ -キノンジアジドであることを特徴とする、請求項20に記載する方法。

5

【請求項30】前記感光性成分がトリヒドロキシベンゾフェノン-1、2-ナフトキノンジアジド-4または5-スルホン酸トリエステルであることを特徴とする、請求項29に記載する方法。

【請求項31】さらに、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートまたはプロピルグリコールモノアルキルエーテルまたはジグリムを含む溶剤を含むことを特徴とする、請求項20に記載する方法。

【請求項32】前記疎水性可塑剤がアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)またはアジピン酸ジオクチルであること

【請求項33】前記組成物がさらに、着色剤、染料、縮防止剤、レベリング剤、密着促進剤、速度増加剤および界面活性剤からなるグループから選択した一つ以上の化合物を含むことを特徴とする、請求項20に記載する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、感光性フォトレジスト組成物、特に水性アルカリに可溶性樹脂並びに増感剤を含む組成物に関する。この技術では、米国特許第3,666,473、4,115,128および4,173,470号に記載されている様な陽画フォトレジスト組成物の製造は公知である。これらの組成物は、アルカリに可溶性フェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂並びに感光性材料、通常は置換したナフトキノンジアジド化合物を含む。これらの樹脂および増感剤を有機溶剤または溶剤の混合物に溶解し、望ましい特定の用途に適した基材上に薄いフィルムまたは被覆として塗布する。これらのフォトレジスト処方の樹脂成分はアルカリ水溶液に可溶であるが、ナフトキノンジアジドは不溶である。被覆した基材を活性線照射により、画像を映す様に露光することにより、その増感剤が露光していない区域よりも溶解性が高くなる。この溶解率の違いにより、この基材をアルカリ製現像剤溶液に浸漬した時にフォトレジスト被覆の露光した区域は溶解するが、露光していない区域は除去されないで、基材上に陽画が形成される。

【0002】集積回路の製造では、被覆し、露光し、現像した基材をエッチング剤で処理する。フォトレジスト被覆が基材の塗布区域をエッチング剤から保護するので、基材の被覆していない区域、陽画フォトレジストの場合は活性線照射で露光した区域だけに作用することができる。この様に、現像前に基材を選択的に露光するために使用した露光マスク上の図形に相当する図形を基材上に形成することができる。この基材上に形成したフォトレジストの図形は、小型の電子部品製造に有用である。

【0003】フォトレジストは、一般的に陽画処理または陰画処理のどちらかに区別される。陰画処理レジスト組成物では、画像を映す様に光を当てた区域が硬化し、非露光区域を現像剤で除去した後、レジストの画像区域

6

を形成する。陽画処理レジストでは、露光した区域が無画像区域であり、光の当たった部分がアルカリ水性現像剤に可溶になる。プリント回路基板の工業的製造には陰画レジストが最も広く使用されているが、陽画レジストの方が解像力および小さな画像を形成する能力はるかに高い。そのため、高密度の集積回路の製造には陽画レジストが使われる。陽画処理フォトレジストは、通常は $\alpha$ -キノンジアジドである光増感剤、ノボラックの様な水に不溶で水性アルカリに可溶性重合体結合剤樹脂および溶剤からなる。陽画処理フォトレジストは、さらに少量の、縮防止剤、染料、等の追加成分を含むことができる。その様な組成物における重合体結合剤に関連する一つの問題は、重合体が優れた熱安定性を有しているが、やや脆くなる傾向があることである。このために亀裂およびフォトレジストを塗布する半導体ウエーハの微粒子汚染が生じることがある。可塑剤を含むことにより、半導体ウエーハ上の薄い重合体フィルムの亀裂を遅らせることが期待できよう。しかし、多くの可塑剤は、望ましい可塑性および亀裂防止の他に、好ましくない副作用を及ぼすことがある。驚くべきことに、脂肪族および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪族ジおよびトリエステルを含むことにより、陽画フォトレジストの非照射区域における現像後のフィルム保持状態の改良、および照射区域におけるマイクロ平版印刷特性の改良を始めとする、幾つかの予期せぬ利点が見られることが分かった。フォトレジスト技術の専門家は、非照射区域における現像後のフィルム保持性を「膜厚減少率」と呼ぶことがあるが、この場合、可塑剤は特定の感度に対して膜厚減少率を低下させると言えよう。本発明の一実施形態では、フィルム保持性が可塑化していないレジストに対する96%から可塑化したレジストの99%以上に増加し、別の実施形態では、フィルム保持性が非可塑化状態の94%から可塑化状態の98%以上に増加することが観察されている。フィルム保持性の改良は、マイクロ平版印刷の処理自由度が著しく増加するので、重要である。フィルム保持性の低い、すなわち膜厚減少率の高いレジスト系は、工程技術者に極端に厳しい制限を与えるので、他の平版印刷パラメータを調節しなければならなくなる。

【0004】レジスト中に造った平版印刷図形は、続いてエッチングにより半導体に転写するので、この図形はできるだけ欠陥が少ないことが重要である。装置の幾何学的構造が益々小さくなるにつれて、最も一般的な問題の一つは、最も細かい幾何学的形状を十分鮮明に再現できないことである。本添加剤をレジスト組成物に加えることにより、鮮明度を著しく改良する。この効果の一部は、レジストの可塑化により増感剤が希釈されるために、深紫外領域における吸光度が低下するためであると説明できる。光増感剤はレジスト中の唯一の強力な吸収性物質であり、その濃度が乾燥した、可塑化したフィル

7

ム中で低下するので、そのフィルムの吸収性が低くなる。このために光の透過性が増加し、それに比例してレジストと基材との界面近くの光化学的活性が大きくなる。特定の、過剰露光しても鮮明にならないレジストに本添加剤を加えると、通常の現像により容易に鮮明になることが分かった。これらの結果から、鮮明度の向上には、上記の光学密度の低下に加えて、他の機構が作用していると考えられる。これらの平版印刷上の長所は、確認できる深刻な欠点を生じることなく達成できることが分かった。この添加剤は他のレジスト成分に対して十分な相容性を有すると思われる。フィルムのスピンコーティングの均一性も、レジストの温度応答性も変化しない。可塑化したレジストは、可塑化していないレジストと大体同じ熱流動性を示すと思われる。

【0005】本発明は、少量の、脂肪族および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪族ジおよびトリエステルを含むフォトレジスト組成物を提供する。最も好ましい化合物は、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(分子量371、液体)およびアジピン酸ジオクチルである。

【0006】本発明は、陽画処理フォトレジスト組成物であって、混合物中に、基材上に塗布し、乾燥させた時にその組成物成分の均質なフィルムを形成するのに十分な量の、水に不溶で、水性アルカリに可溶、または露光により水性アルカリに可溶となる結合剤樹脂、その組成物を均質に光増感するのに十分な量の、 $\alpha$ -キノンジアド、オニウム塩、ジアゾ-1,3ジオン基を有する化合物、および十分な活性化エネルギーで露光した時に酸を発生することができる化合物と、酸により開裂し得る少なくとも一つのC-O-C結合を含む化合物との組み合わせからなるグループから選択した感光性成分、脂肪族および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪族ジおよびトリエステルからなるグループから選択した化合物であって、その組成物のフィルムを基材上に塗布し、乾燥し、活性化エネルギーで露光し、現像した時に、該化合物を含まない同じ組成物に比較して、そのフォトレジスト組成物の非照射区域におけるフィルム保持性を増加し、照射区域におけるフィルム除去性を増加させるのに十分な量で存在する化合物、およびそれらの組成物成分を溶解するのに十分な量の溶剤を含む陽画処理フォトレジスト組成物を提供する。

【0007】また、本発明は、上記の組成物を基材上で乾燥させたフィルムからなる写真材料をも提供する。本発明はさらに、上記の写真材料を画像を映す様に露光すること、およびアルカリ水溶液で現像することからなる写真画像を形成する方法にも関する。

【0008】本発明に係わる写真材料の製造では、上記の陽画感光性組成物を好適な基材上に塗布し、乾燥させる。好ましい実施形態では、その組成物は、溶剤、水に不溶で、水性アルカリに可溶、または露光により水性ア

8

ルカリに可溶になる結合剤樹脂、光増感剤および可塑剤を含む。

【0009】結合剤樹脂には、ノボラック、置換した、または置換していないポリビニルフェノール、米国特許出願第06/547,815、1983年11月11日提出、06/832,116、1986年2月24日提出および07/052,950、1987年5月22日提出に記載されているマレイミドの単独重合体および共重合体、 $t$ -ブチルスチレンマレイミド共重合体、および米国特許第4,491,620号に記載されているポリ( $p$ -tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)があるが、これらの特許すべてをここに参考として含める。

【0010】感光性組成物の調製に使用できるノボラック樹脂の製造は、この技術では公知である。ノボラックの製造方法は、ここに参考として含める、フェノール樹脂の化学と応用、クノップA、およびシャイプ、W.、スプリングー出版、ニューヨーク、1979、第4章に記載されている。ポリビニルフェノールは、ここに参考として含める米国特許第3,869,292および4,439,516に開示されている。有用な結合剤樹脂には、スチレン、 $t$ -ブチルスチレン、アルファ-メチルスチレンまたは2,4-ジ(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキル)スチレンおよびマレイミドの共重合体、所望により、米国特許出願第06/547,815に記載されている様な、それらのN-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキル)マレイミドのターポリマーがある。また、有用な結合剤としては、米国特許出願第06/832,116に開示されているように、マレイミドのN-H基の一部がtert-ブトキシカルボニル基の様な酸に不安定な基で置き換えられている、上記の共重合体がある。さらに他の有用な結合剤樹脂は、米国特許出願第07/052,950に開示されている様な、メチロール基または置換したメチロール基でブロックし、さらにアセタールまたはケタール部分を形成するようにブロックしたイミド基を含む重合体である。好ましいのは、米国特許出願第06/832,116に開示されている様な重合体である。その様な重合体の例としては、N-tert-ブチルオキシカルボニルマレイミド/スチレン共重合体、N-tert-ブチルオキシカルボニルマレイミド単独重合体、ビニルエーテルが3個(メチルビニルエーテル)~20個(オクタデシルビニルエーテル)の炭素原子を有する脂肪族であるN-tert-ブチルオキシカルボニルマレイミド/ビニルエーテル共重合体、スチレンが2および4位置で、独立して、C1~C5アルキル基または水素で置換されているN-tert-ブチルオキシカルボニルマレイミド/2,4-二置換スチレン共重合体がある。使用できる他の重合体には、ポリ(tert-ブチルオキシカルボニルアルファ-アルキルスチレン)またはその共重合体、ポリ(tert-ブチルオキシカルボニルオキシ

スチレン) またはその共重合体の様な、フェノール含有重合体が酸に不安定な基でブロックされたヒドロキシル感応性を有する重合体、あるいはポリ(ジメチル-N-tert-ブチルオキシカルボニルグルタルイミド)の様な、酸に不安定な基でブロックされた他の酸イミド感応性(-CO-NH-CO-)を含む重合体、あるいはポリ(tert-ブチル p-ビニルベンゾエート) またはその共重合体、ポリ(tert-ブチルメタクリレート) またはその共重合体の様な、酸に不安定な基でブロックされたカルボン酸の感応性を含む重合体、等である。本発明の方法に有用な材料を得るには、重合体上に他のブロック基があってもよい。

【0011】 o-キノンジアジドは、やはりここに参考として含める感光性系、コサールJ.、ジョンウイリー&サンズ、ニューヨーク、1965、7、4章に記載されている様に、当業者には良く知られている。本発明のレジスト組成物の一成分であるこれらの増感剤は、陽画フォトレジスト処方におけるこの技術でよく使用される置換したナフトキノンジアジド増感剤のグループから選択するのが好ましい。その様な増感性化合物は、例えば、ここに参考として含める米国特許第2,797,213、3,106,465、3,148,983、3,130,047、3,201,329、3,785,825、および3,802,885に記載されている。

【0012】 好ましい光増感剤は、フェノール誘導体の1,2-キノンジアジド-4-または-5-スルホン酸エステルである。今のところ、縮合環の数は本発明にとって重要ではなく、スルホン基の位置が重要であると考えられる。すなわち、酸素が1位置にあり、ジアゾが2位置にあり、スルホン基が4または5位置にあれば、ベンゾキノ、ナフトキノ、あるいはアントラキノを使用することができる。同様に、それが付いているフェノール部分も重要であるとは思われない。例えば、U. S. 3,640,992に開示されている様なクミルフェノール誘導体でもよいし、U. S. 4,499,171に示す様なモノ-、ジ-、またはトリ-ヒドロキシフェニルアルキルケトンまたはベンゾフェノンでもよい。

【0013】 感光性成分は、活性線照射で露光することにより酸を発生することができる化合物、および酸により開裂し得る少なくとも一つのC-O-C結合を含む化合物の組合わせでもよい。その様な化合物の組合わせには、ここに参考として含めるU. S. 4,101,323に開示されている組合わせがあるが、それに限定するものではない。オニウム塩には、スルホニウム、ジアゾニウムおよびイオドニウム塩がある。スルホニウム塩はU. S. 4,537,854に開示されており、ジアゾニウム塩はコサールに記載されている。イオドニウム塩は米国特許第4,603,101号に記載されている。ジアゾ-1,3-ジオン基を有する化合物は、ここに参

考として含めるU. S. 4,522,911、4,339,522、4,284,706、4,622,283、4,735,886および4,626,491記載されている。

【0014】 本発明に有用な可塑剤は、脂肪族および芳香族ジおよびトリ酸およびアルコールの脂肪族ジおよびトリエステルである。最も好ましい化合物は、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)およびアジピン酸ジオクチルである。

【0015】 可塑剤は感光性組成物中に、その組成物の非溶剤部分に対して約0.5~約20重量%の量で存在するのが好ましい。より好ましい範囲は、約2~約18重量%である。

【0016】 陽画フォトレジスト組成物は、原料を好適な溶剤組成物中に混合して調製する。好ましい実施形態では、樹脂は全組成物中に、固形分、すなわちその組成物の非溶剤部分に対して約75~約98.5重量%の量で存在するのが好ましい。より好ましい樹脂の範囲は、組成物の固形部分の約80~約90重量%、最も好ましくは約82~約85重量%である。感光性成分は、固形分、すなわちその組成物の非溶剤部分に対して約1~約25重量%の量で存在するのが好ましい。より好ましい感光性成分の範囲は、組成物の固形部分の約1~約20重量%、最も好ましくは約10~約18重量%である。組成物の製造では、樹脂、可塑剤および感光性成分を、プロピレングリコールアルキルエーテルまたはその酢酸エステル、酢酸ブチル、ジグリム、キシレン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、最も好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの様な溶剤と混合する。

【0017】 着色剤、染料、精防止剤、レベリング剤、密着促進剤、速度増加剤の様な添加剤、および非イオン系界面活性剤の様な界面活性剤を、樹脂、増感剤および溶剤からなる溶液に加えてから、その溶液を基材に塗布する。

【0018】 本発明のフォトレジスト組成物と共に使用できる染料の例としては、組成物の固形部分の総重量に対して、約1.0~約10.0%の量で使用する、メチルバイオレット2B (C. I. No. 42535)、クリスタルバイオレット (C. I. 42555)、マラカイトグリーン (C. I. No. 42000)、ピクトリアブルーB (C. I. No. 44045) およびニュートラルレッド (C. I. No. 50040) がある。染料添加剤は、基材による光の散乱を防ぐことにより、解像力を向上させるのに役立つ。

【0019】 精防止剤は、固形分の総重量に対して、5%まで使用できる。使用できる密着促進剤としては、例えば、固形分の総重量に対して4%までの量で使用する、ペーター (3,4-エポキシシクロヘキシル) -



エチルトリメトキシシラン、p-メチル-ジシラン-メチルメタクリレート、ビニルトリクロロシラン、およびガンマー-アミノ-プロピルトリエトキシシランがある。速度増加剤としては、例えばピクリン酸、ニコチン酸またはニトロケイ皮酸を樹脂および固形分の総重量に対して20%まで使用できる。これらの増加剤は、フォトレジスト被覆の溶解性を露光および非露光区域の両方で増加させる傾向があり、したがって、コントラストをある程度犠牲にしても、現像速度が非常に重要な場合に使用する。すなわち、現像剤がフォトレジスト被覆の露光区域をより急速に溶解するが、速度増加剤により、フォトレジスト被覆も非露光区域から大量に失われる。被覆溶剤は、全組成物中に、その組成物中の固形分に対して95重量%までの量で存在することができる。溶剤含有量は、全固形分が組成物全体の約5~約50重量%になるのが好ましい。非イオン系界面活性剤としては、例えば、ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、オクチルフェノキシ(エチレンオキシ)エタノール、およびジノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールを固形分の総重量に対して10%まで使用できる。

【0020】レジスト溶液は、浸漬、噴霧、回転、およびスピニングを含む、フォトレジスト技術で通常使用されている方法で、基材に塗布することができる。例えば、スピニングする場合、使用するスピニング装置およびスピニング工程に使用できる時間に応じて、望ましい厚さの被覆を得るために、レジスト溶液は、固体含有量の百分率を調整することができる。好適な基材としては、シリコン、アルミニウムまたは重合体樹脂、二酸化ケイ素、ドーピングした二酸化ケイ素、窒化ケイ素、タンタル、銅、ポリシリコン、セラミックス、アルミニウム/銅混合物、ヒ化ガリウムおよび他の、その様なIII/V 属化合物がある。基材は、ヘキサ-アルキルジシラザンの様な好適な組成の密着促進層を有することができる。

【0021】上記の製法により調製されるフォトレジスト被覆は、マイクロプロセッサおよび他の小型集積回路部品に使用されている様な、熱成長ケイ素/二酸化ケイ素被覆したウエーハーに適用するのに特に適している。アルミニウム/酸化アルミニウムウエーハーも同様に使用できる。また、基材は各種の重合体樹脂、特にポリエステル製の様な透明重合体でもよい。レジスト組成物溶液を基材上に塗布した後、その基材は約20~100℃で熱処理する。この熱処理は、フォトレジスト中の残留溶剤濃度を下げ、調整するが、光増感剤の著しい熱分解を起こさないように選択する。一般には、溶剤の濃度を最小にするのが望ましいので、この最初の熱処理は、本質的にすべての溶剤が蒸発し、ミクロン単位の厚さの、薄いフォトレジスト組成物の被覆が基材上に残るまで行う。この処理は、通常、約20~約100℃の温度

範囲で行う。好ましい実施形態では、熱処理は約50~約90℃で行う。より好ましい範囲は約70~約90℃である。この熱処理は、溶剤除去の変化率が比較的小さくなるまで行う。温度および時間の選択は、使用者が必要とするレジストの特性、並びに使用する装置および商業的に望ましい塗布時間により異なる。商業的に採用できる処理時間は、ホットプレート処理の場合、約3分間まで、より好ましくは約1分間までである。一実施例では、90℃で30秒間の処理が効果的である。次いで、被覆基材を、当業者には公知の方法で、好適なマスク、陰模、ステンシル、型板、等を使用し、望ましい図形で、活性線照射、特に紫外線照射をすることができる。露光は電子線またはX線でもよいが、紫外線照射、特に深紫外線照射、すなわち約220~約260nmの波長で露光するのが最も好ましい。

【0022】露光したレジスト被覆基材を次に好適な現像溶液に浸漬する。この溶液は、例えば空素噴射により攪拌するのが好ましい。基材は、露光区域からすべての、あるいは本質的にすべてのレジスト被覆が溶解するまで、現像剤中に入れておく。好適な現像剤には、この技術でよく知られているような、水酸化ナトリウム、および水酸化テトラメチルアンモニウムを含む様なアルカリ水溶液がある。0.1N~0.3Nの溶液が効果的である。溶解速度調節剤をより多く加えると、それだけ現像剤濃度を高くする必要がある。現像剤から被覆ウエーハーを取り出した後、所望により、現像後の熱処理または焼き付けを行い、被覆の密着性およびエッチング溶液、その他の物質に対する耐薬品性を高めることができる。この現像後の熱処理では、被覆および基材を、被覆の軟化点より低い温度で、オープン加熱することができる。工業用途、特にケイ素/二酸化ケイ素型基材上の微小回路の製造では、現像した基材を緩衝液を加えた、フッ化水素酸系のエッチング溶液で処理することがある。本発明のレジスト組成物は、酸系エッチング溶液に対して耐性があり、基材の非露光レジスト被覆区域を効果的に保護する。

【0023】

【実施例】以下に示す実施例で本発明を説明するが、これらの実施例に限定するものではない。

【0024】実施例1

マレイミド- $\alpha$ -ブチルスチレン共重合体

250mlの三口フラスコに12.11gのマレイミド、120mlの蒸留シクロヘキサノン(ウォーターボワイト)、1.8mlのドデカン-チオール、22.7ml(20g)のp- $\alpha$ -ブチルスチレンおよび152mgのアゾビスイソプロピロニトリルを入れる。この混合物にアルゴン気泡を通して約3時間脱酸素する。このフラスコをアルゴン雰囲気中で閉じ、予め加熱した油浴中で62℃に4.5時間加熱する。この混合物を900mlのペンタン中に注ぎ込み、濾過し、ペンタンで洗浄し、72



13

でオープン中で一晚乾燥する。30.73gの生成物が得られる(95.7%収量)。

#### 【0025】実施例2

実施例1の樹脂7部、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンと2-ジアゾ-1-ナフトール-4-スルホニルクロリドとの縮合生成物である増感剤1部およびジグライ\*

試料	溶液中の可塑剤 %	溶液中の可塑剤量	1 $\mu$ m フィルムを得る ためのスピンの速度(rpm)
1.	0%	0g	4300
2.	3%	0.061g	4700
3.	5%	0.110g	5000
4.	7%	0.151g	5300
5.	10%	0.220g	5800

レジストを、最初にヘキサメチルジシラザン密着促進剤で10分間処理したシリコンウエーハ上に塗布する。これらのレジストを80℃で40分間焼き付け、オプトラインステップタブレット上で、260nm広帯域フィルターを使用し、160 mJ/cm<sup>2</sup> になる様に露光する。次いで、0.13N水酸化カリウム溶液で現像し、下記の結果を得た。

#### 試料

1. 現像は45秒間で、フィルム保持率は96%である。画像特徴は悪くはないが、縁部がひどい亀裂を有する。30%Tに対して鮮明(48 mJ/cm<sup>2</sup>)。
2. 現像は50秒間で、フィルム保持率は94%である。画像特徴は悪くない。縁部にやや裂があるが、試料1よりは少ない。30%Tに対して鮮明。
3. 現像は60秒間で、画像区域におけるフィルム保持率は99.0%である。画像特徴は悪くない。縁部に亀裂はないが、磨耗が明らかである。ゴースト像が幾らか有る。30%Tに対して鮮明。
4. 現像は50秒間で、フィルム保持率は99.3%である。画像特徴は悪くなく、ゴースト像も無い。縁部に沿ってほんの僅かの小さな亀裂と磨耗がある。30%Tに対して鮮明。
5. 現像は45秒間で、フィルム保持率は98.7%である。画像特徴は悪くない。縁部は傷の近くにわずかな亀裂を有する。傷は大体円形で、レジストと異なった組織を有する。すべての傷が亀裂を生じているのではない。縁部ビードの内側に非常に小さなビードがある。30%Tに対して鮮明。SEM写真から、レジストに可塑剤を加えることにより画像の鮮明度が良くなることが分かる。

#### 【0026】実施例3

##### マレイミド-p-tertブチルスチレン共重合体

250mlの三口フラスコに120mlの蒸留シクロヘキサノン(ウォーターホワイト)、12.11gのマレイミド、0.9mlの1-ドデカンチオールおよび22.7ml(20g)のp-tertブチルスチレンを入れる。この混合物をアルゴン雰囲気中で混合し、次いで1

14

\*ムを混合して得た、28%固形分溶液を0.2  $\mu$ m に濾過して、12gのフォトレジストを調製する。このレジストを清浄なガラスびん中、各2.0gのパッチに分け、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(分子量371)を下記の量で加え、レジスト中に混合する。

52mgのアソビスイソブチロニトリルを加え、この混合物を、予め加熱した油浴中で62℃に3時間35分加熱する。この混合物をペンタン中に注ぎ込み、ペンタンで洗浄し、空気中で乾燥する。次いで、オープン中で70℃で一晩乾燥する。31.4gの白色固体が得られる(98%収量)。

#### 20 【0027】実施例4

3.83gのジグライム、1.0gの実施例3の樹脂、0.143gの実施例2の増感剤および0.374gのアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)を混合してフォトレジストを調製する。このレジストをヘキサメチルジシラザン蒸気処理したウエーハ上に3200rpmでスピニングにより塗布し、80℃で40分間焼き付ける。これをオプトラインタブレットを通して、260nm(広帯域)で160 mJ/cm<sup>2</sup> で露光する。これを0.13N水酸化カリウム溶液に浸漬して1分間現像する。フィルム保持率は97.9%である。目に見える浮きかすも、縁部の亀裂もない。30-35%Tに対して鮮明(48-56 mJ/cm<sup>2</sup>)。

#### 【0028】実施例5

現像を0.17N水酸化カリウム溶液中で30秒間行う以外は実施例4を繰り返す。浮きかすはなく、僅かな亀裂が確認される。比較用にアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)を含まない同じ組成物を現像した場合は浮きかす量が増加する。実施例6現像を0.17N水酸化カリウム溶液中で35秒間行う以外は実施例4を繰り返す。98.5%フィルム保持が観察される。浮きかすはなく、非常に僅かな亀裂が確認される。48 mJ/cm<sup>2</sup> に対して鮮明。

#### 【0029】実施例7

現像を0.20N水酸化カリウム溶液中で17秒間行う以外は実施例4を繰り返す。フィルム保持は97.8%である。浮きかすも亀裂も無い。48 mJ/cm<sup>2</sup> に対して鮮明。

#### 【0030】実施例8

実施例5を繰り返す。フィルム保持は98.3%フィルム保持が観察される。浮きかすも亀裂も無い。48 mJ/

cm<sup>2</sup> に対して鮮明。

【0031】実施例9

露光を60 mJ/cm<sup>2</sup> で、BRL解像マスクで行う以外は実施例5を繰り返す。現像は0.17N水酸化カリウムで30秒間行う。98.0%フィルム保持が観察される。

【0032】実施例10

現像を水酸化テトラメチルアンモニウムで行う以外は実施例2を繰り返す。下記の結果が得られる。

試料

1. 現像は70秒間で、フィルム保持率は94.0%である。画像特徴は悪くはないが、縁部に亀裂を有する。30%Tに対して鮮明(48 mJ/cm<sup>2</sup>)。
2. 現像は70秒間で、フィルム保持率は89.9%

である。画像特徴は悪くないが、縁部が亀裂および磨耗を示す。30%Tに対して鮮明。

3. 現像は70秒間で、フィルム保持率は93-98%である。画像特徴は悪くないが、非常に僅かな亀裂を有する。30%Tに対して鮮明。ひどいゴースト像が認められる。ウエーハ-のほとんど全体が93%フィルム保持で、一部の区域だけが98%保持で、ゴースト像が無い。

4. 現像は63秒間で、フィルム保持率は98.7%である。画像特徴は悪くない。30%Tに対して鮮明。縁部の亀裂は非常に僅かだが、磨耗がある。5. 現像は70秒間で、フィルム保持率は98.5%である。画像特徴は悪くない。僅かなゴースト像が認められる。縁部はほとんど亀裂を示さない。30%Tに対して鮮明。